

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10130673 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 05 . 98**

(51) Int. Cl. **C10M105/36**
// C10N 30:08
C10N 40:02
C10N 40:04
C10N 40:08
C10N 40:12
C10N 40:25
C10N 40:30
C10N 40:32

(21) Application number: **08301265**

(22) Date of filing: **25 . 10 . 96**

(71) Applicant: **NEW JAPAN CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SAITOU MIKIO**
KAWAHARA YASUYUKI
TOKASHIKI MICHIIHIDE

(54) **LUBE BASE OIL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lube base oil which is low in cost, is resistant to high- temp. degradation, hardly produces tar even when degraded, and is excellent esp. in heat resistance by using an arom. carboxylic ester obtd. by using a monohydric alcohol mainly comprising 3,5,5-trimethylhexanol as the alcohol component.

SOLUTION: This lube base oil comprises an arom. carboxylic ester obtd. by the complete esterification of

at least one arom. carboxylic acid and a 4-18C monohydric alcohol contg. at least 50mol% 3,5,5-trimethylhexanol. Phthalic, isophthalic, terephthalic, and trimellitic acids are esp. recommended as the arom. carboxylic acid. The further use of benzoic, trimesic, and pyromellitic acids can give lube base oils having various viscosities. Pref., 3,5,5-trimethylhexanol is used alone as the monohydric alcohol since a lube base oil exhibiting esp. remarkable chemical and physical characteristics is obtd. in comparison with ones obtd. by using other alcohols.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130673

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 105/36

C 1 0 M 105/36

// C 1 0 N 30: 08

40: 02

40: 04

40: 08

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-301265

(22) 出願日 平成8年(1996)10月25日

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72) 発明者 斎藤 未来生

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 川原 康行

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 渡嘉敷 通秀

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(54) 【発明の名称】 潤滑油基油

(57) 【要約】

【目的】 安価で、且つ、従来のポリオールエステルと同等又はそれ以上に高温での劣化が少なく、また、劣化した場合でもタール分ができにくい、特に、耐熱性に優れた潤滑油用の基油を提供することを目的とする。

【構成】 本発明に係る潤滑油基油は、

1) 芳香族カルボン酸の1種又は2種以上及び
2) 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを50モル%以上含有する炭素数4~18の一価アルコールを完全にエステル化して得られる芳香族カルボン酸エステルからなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 芳香族カルボン酸の1種又は2種以上及び

2) 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを50モル%以上含有する炭素数4~18の一価アルコールを完全にエステル化して得られる芳香族カルボン酸エステルからなることを特徴とする潤滑油基油。

【請求項2】 3, 5, 5-トリメチルヘキサノール以外の芳香族カルボン酸エステルの一価アルコール成分が、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、イソウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項1に記載の潤滑油基油。

【請求項3】 芳香族カルボン酸エステルの一価アルコール成分が、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール単独である請求項1に記載の潤滑油基油。

【請求項4】 芳香族カルボン酸エステルの酸成分が、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸よりなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項1~3のいずれかの請求項に記載の潤滑油基油。

【請求項5】 芳香族カルボン酸エステルが、フタル酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、イソフタル酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、トリメリット酸トリ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、トリメシン酸トリ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)及びピロメリット酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)よりなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項1に記載の潤滑油基油。

【請求項6】 芳香族カルボン酸エステルの含有率が5重量%以上である請求項1~5のいずれかの請求項に記載の潤滑油基油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑油基油に関し、より詳しくは、耐熱性及び低タール性に優れ、且つ安価なエステル系合成潤滑油の基油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】潤滑油は基油に種々の添加剤を加えたもので、機械の摺動部の潤滑、シール、冷却、錆止め等を行う。近年、機械類の高速・高負荷化、高効率化、省エネルギー化、メンテナンスフリー化、低コスト化等に伴い、潤滑油に対しても耐熱性が高く長寿命であり、使用温度範囲が広く、劣化してもタールの生成量が少なくメンテナンスに有利であり、更に低価格であるという性能が要求されるようになってきている。

【0003】現在、潤滑油の基油としては、石油留分である鉱油がその使用量の大部分を占めているが、上記の

要求性能の多様化に伴う過酷な使用条件下では、用途に応じて各種合成油が基油として用いられている。

【0004】合成油にはポリ- α -オレフィン、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等の合成炭化水素、エステル、ポリアルキレングリコール、フェニルエーテル、シリコン油等があり、合成油の中でも特にエステルは鉱油系基油に比べて長寿命（耐熱性が高い）、使用温度範囲が広い（流動点が低い、粘度指数が高い）、潤滑性が良い、揮発性が低いなどの長所を持っている。エステル系基油は他の合成系基油に比較しても基油として優れた物性バランスを有しているにもかかわらず、一般に鉱油系基油に比較して価格が高いため、用途が限定されているのが実状である。従って、従来のエステル系基油と同等あるいはそれ以上の性能を持ち、且つ安価なエステルを提供することができれば産業界の要求に応えることが可能となる。

【0005】従来、エステル系合成潤滑油の基油としては、アジピン酸やセバシン酸等の脂肪族二塩基酸とオキシソアルコールから合成される脂肪族ジエステル、フタル酸やトリメリット酸とオキシソアルコールから合成される芳香族カルボン酸エステル及びペンタエリスリトールやトリメチロールプロパン等のネオペンチルポリオールと一価のカルボン酸とから合成されるポリオールエステル等が知られている。

【0006】アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)やアジピン酸ジイソデシル等の脂肪族ジエステルは、塩化ビニル樹脂用の可塑剤として良く知られているが、潤滑油基油としては特に低温流動性及び粘度指数に優れ、低温用途あるいは高速回転軸受け用等のグリース基油やエンジン油、金属加工油等に配合されている。しかし、耐熱性はエステルの中では決して高くはない。

【0007】フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)やフタル酸ジイソノニル（アルコール成分の化学構造は3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとは異なり、モノメチルオクタノールやジメチルヘプタノール等の混合物である）等の芳香族ジエステルは脂肪族ジエステルと同様に、塩化ビニル樹脂用の可塑剤として大量にしかも安価に生産されているが、コンプレッサー油等一部の用途を除いて潤滑油基油としてはほとんど使用されていない。

その理由としては、一般に芳香族カルボン酸エステルは脂肪族ジエステルやポリオールエステルに比較して流動点が高く、粘度指数が低いという欠点を有することが挙げられる。

【0008】現在、エステル系基油の主流はポリオールエステルである。一般に、ポリオールエステルは、脂肪族ジエステルや芳香族カルボン酸エステルに比べて特に高温での熱安定性や酸化安定性が優れている。そのため、近年、潤滑油の使用条件が苛酷化するにつれ様々な分野、例えばジェットエンジン油、ガスタービン油、コンプレッサー油、チェーン油、油圧作動油、ギヤ油、軸

受油、グリース基油等の分野にも好んで使用されるようになってきた。

【0009】しかしながら、使用条件の苛酷化は更に進みつつあり、ポリオールエステルでも高温で劣化して酸価が上昇したり、タール分（スラッジ、ワニスやコーク）が生成したりという点が問題となる様になってきた。又、一般にポリオールエステルは、脂肪族ジエステルや芳香族カルボン酸エステルに比べて高価である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安価で、且つ、従来のポリオールエステルと同等又はそれ以上に高温での劣化が少なく、また、劣化した場合でもタール分ができにくい、特に耐熱性に優れた潤滑油用の基油を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討の結果、特定の構造を有する芳香族カルボン酸エステルが所定の効果を奏することを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明に係る潤滑油基油は、

1) 芳香族カルボン酸の1種又は2種以上及び
2) 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを50モル%以上含有する炭素数4~18の一価アルコールを完全にエステル化して得られる芳香族カルボン酸エステルからなることを特徴とする。

【0013】本発明の芳香族カルボン酸エステルには、従来から良く知られている化合物も含まれる。例えば、フタル酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)はフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)と同様にフタル酸系可塑剤として汎用的な化合物である。しかし、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソデシル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリ(イソデシル)等がコンプレッサー油として使用されているのに対し、本発明の芳香族カルボン酸エステルは潤滑油基油としては用いられていない。又、特公昭57-56520号では往復空気圧縮機用合成潤滑剤に優れた基油として、各種フタル酸エステル、トリメリット酸エステルが記載されている。しかしながら、この特許中のエステルは、種々のアルコール(炭素数5~18のアルキル基)のエステルが用いられており、いずれのアルコールを用いても酸化安定性、耐熱性の面で同様の効果が得られる旨の記載になっている。

【0014】ところが、今回、本発明者らは種々検討を重ね、アルコール成分に3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用いた芳香族カルボン酸エステルが、他のアルコールを用いた芳香族カルボン酸エステルあるいは一般的なポリオールエステルと比べて、特に際だった化学的特性(酸化安定性及び低タール性)を示すこと及び潤滑油基油として好適な物理的特性(粘度指数及び流動点)

を有することを新たに見出した。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のエステル(以下「本エステル」という)は、所定の酸成分とアルコール成分とを常法に従って、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱攪拌しながら完全にエステル化することにより調製されるエステル化合物である。

【0016】本発明に係る芳香族カルボン酸としては、安息香酸、フタル酸、4-*t*-ブチルフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビス(カルボキシフェニル)プロパン、ジカルボキシジフェニルエーテル、ジカルボキシジスルフィド等の芳香族カルボン酸又はその無水物及び当該芳香族カルボン酸とメタノール、エタノール等の炭素数1~4の低級アルコールエステルが例示される。

【0017】これら芳香族カルボン酸の中でフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸が工業的に安価に入手しやすく特に推奨され、更に、安息香酸、トリメシン酸、ピロメリット酸を用いれば種々の粘度を有する潤滑油基油を得ることができる。

【0018】本エステルのアルコール成分としては、炭素数4~18の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族一価アルコール(但し、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを50モル%以上含有する。)が挙げられ、より具体的には、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールの他に*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*n*-ヘキサノール、イソヘキサノール、*n*-ヘプタノール、イソヘプタノール、*n*-オクタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-ノナノール、イソノナノール、*n*-デカノール、イソデカノール、*n*-ウンデカノール、イソウンデカノール、*n*-ドデカノール、イソドデカノール、*n*-トリデカノール、イソトリデカノール、*n*-テトラデカノール、イソテトラデカノール、*n*-ペンタデカノール、イソペンタデカノール、*n*-ヘキサデカノール、イソヘキサデカノール、*n*-ヘプタデカノール、イソヘプタデカノール、*n*-オクタデカノール、イソオクタデカノール等が例示される。又、これらのアルコールの代わりにこれらのアルコールの酢酸エステル等の低級アルキルエステルを用いることも可能である。

【0019】本発明の芳香族カルボン酸エステルを構成する脂肪族一価アルコール成分は、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを50モル%以上含有するが、その含有量としては70モル%以上が好ましく、更には3, 5, 5-トリメチルヘキサノール単独が好ましい。50モル%未満では、耐熱性の低下及びタールが生成する傾向が認められる。また、併用するアルコールは炭素数4

～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族一価アルコールであるが、その中でも炭素数8～14の直鎖状一価アルコールが推奨される。

【0020】本エステルのアルコール成分として3, 5, 5-トリメチルヘキサノールの他に1種若しくは2種以上のアルコールを混合した場合、耐熱性は3, 5, 5-トリメチルヘキサノール単独のエステルよりも耐熱性に劣るが、粘度指数を向上させたり、流動点を更に低下させることができる。

【0021】芳香族カルボン酸の3, 5, 5-トリメチルヘキシルエステルは、従来公知のエステル系潤滑油基油に対して酸化安定性が同等又はそれ以上である。従って潤滑油の寿命が延び、交換期間を長くすることができる。更には、劣化した際のタールやコーク（炭化物）の量が非常に少ないことも特長である。タールやコークが生成すると摺動部付近に堆積して潤滑油が行き渡らなくなり、摩耗や軋み音の原因となる。また、機械の分解・清掃が必要となるため、メンテナンス上の問題が生じることになる。

【0022】又、潤滑油の基油には適正な粘度指数及び流動点（-10℃以下）が要求される。一般に知られている可塑剤用のフタル酸エステルやトリメリット酸エステルは、粘度指数が低い、流動点が高い、あるいは耐熱性が低い等のいずれかの欠点を有しているが、本エステルは化学的特性のみならず潤滑油基油としての物理的特性も併せ持っている。

【0023】エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば、酸成分1モル当量に対して1.0～1.5モル当量、好ましくは1.05～1.2モル当量程度用いられる。

【0024】エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が例示され、具体的にルイス酸としては、アルミニウム誘導体、錫誘導体、チタン誘導体等が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更にスルホン酸類としてはパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。その使用量は例えば原料である酸及びアルコールの総重量に対して0.1～1.0重量%程度用いられる。

【0025】エステル化温度としては、150～230℃が例示され、通常、3～30時間で反応は完結する。

【0026】エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下または常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等によりエステルを精製することが可能である。

【0027】かくして得られる本エステルの中でも、特にフタル酸ジ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、イソフタル酸ジ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、トリメリット酸トリ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、トリメシン酸トリ（3, 5, 5-トリメチルヘキ

シル）、ピロメリット酸テトラ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）が推奨される。

【0028】本エステルは、従来から潤滑油用の基油として用いられてきた脂肪族ジエステルや芳香族カルボン酸エステル〔例えば、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸イソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル、トリメリット酸トリ（2-エチルヘキシル）、トリメリット酸トリイソデシル〕よりは酸化安定性が大きい。更には、ネオペンチルポリオールエステルよりも高温での酸化に対して安定であり、劣化しにくい。従って、現在、鉱油やポリオールエステルが使用されている分野、例えば、自動車エンジン油、2サイクルエンジン油、ジェットエンジン油、ガスタービン油、セラミックガスタービン油、コンプレッサー油、チェーン油、油圧作動油、ギヤ油、軸受け油、グリース基油等に使用できる。

【0029】又、本発明に係る潤滑油基油は、鉱油、ポリ- α -オレフィン、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等の炭化水素油、本エステル以外のエステル（以下「併用エステル」という。）及びポリアルキレングリコール、フェニルエーテル、シリコーン油よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を適宜併用して混合基油とすることができる。混合基油における本エステルの割合は5重量%以上であり、併用する油種に応じて好適な混合比は異なる。

【0030】鉱油としては、粘度が3～30mm²/s（100℃）程度のものが適当である。

【0031】 α -オレフィンオリゴマーとしては、炭素数8～12の直鎖状の α -オレフィンの3～10量体が推奨される。

【0032】アルキルベンゼン及びアルキルナフタレンとしてはアルキル基が直鎖型でも分岐型でもよく、平均分子量が200～1000のものが推奨される。

【0033】炭化水素油を併用する場合には、混合基油全体に対して本エステルの割合が5～40重量%、望ましくは10～30重量%が適当である。そのような混合基油を用いれば、潤滑油の添加剤溶解性、ゴム膨潤性、酸化安定性の良好なものが得られる。

【0034】併用エステルとしては、従来の脂肪族エステル、芳香族カルボン酸エステル及びポリオールエステルが例示され、本エステルと併用エステルとを混合して用いる場合、本エステルの割合としては20重量%以上、望ましくは50重量%以上が適当である。このように併用エステルを用いることによりエステル全体の高温安定性を改良できる。

【0035】ポリアルキレングリコールとしては、プロピレンオキシド或いはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合物が例示され、特に40℃の粘度が10～4,000mm²/sの範囲のものが推奨される。

【0036】これらのポリアルキレングリコールに本エステルを混合して用いる場合、混合基油全体に対する本エステルの割合としては50～95重量%、望ましくは70～90重量%が適当である。当該混合により高温安定性を改良できる。

【0037】フェニルエーテルとしては、モノアルキルジフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル、例えば[ビス(m-フェノキシフェニル)エーテル]やm-ビス[(m-フェノキシフェノキシ)ベンゼン]等が例示され、本エステルとフェニルエーテルを混合して用いる場合、混合基油全体に対する本エステルの割合としては10重量%以上、望ましくは50重量%以上が適当である。当該混合により、基油全体の酸化安定性や潤滑性を向上させたり、コストダウンすることが可能となる。

【0038】シリコン油としてはジメチルシリコンやフェニルシリコン等が例示され、本エステルとシリコン油を混合して用いる場合、混合基油全体に対する本エステルの割合としては10重量%以上、望ましくは50重量%以上が適当である。当該混合により、潤滑性や添加剤の溶解性を向上させたり、コストダウンすることが可能となる。

【0039】本発明に係る潤滑油基油には、その性能を向上させるために、酸化防止剤、耐摩耗剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、金属不活性剤、金属腐食防止剤、防錆剤、増稠剤、消泡剤等の添加剤の1種又は2種以上を適宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的処方例を以下に示す。

【0040】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、芳香族アミン系、硫黄系、フォスファイト系、ジチオリン酸亜鉛系の化合物が例示され、通常、基油に対して0.1～5重量%添加される。

【0041】耐摩耗剤としては、有機硫黄系、有機リン系、ジチオリン酸亜鉛系、長鎖脂肪酸系の化合物が例示され、通常、基油に対して0.05～5重量%添加される。

【0042】清浄分散剤としては、塩基性スルホネート、超塩基性スルホネート、塩基性フェネート、サリシネート、ホスホネート、コハク酸イミド、ベンジルアミン、コハク酸エステル、共重合系ポリマー等の化合物が例示され、通常、基油に対して2～10重量%添加される。

【0043】粘度指数向上剤としては、ポリアルキルメタクリレート系、エチレン-プロピレンコポリマー系、スチレン-ブタジエンコポリマー系の化合物が例示され、通常、基油に対して1～20重量%添加される。

【0044】流動点降下剤としては、ポリメタクリレート系、アルキル化ナフタレン系の化合物が例示され、通常、基油に対して0.1～2重量%添加される。

【0045】金属不活性剤及び腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系の化合物が例示され、通常、基油に対して0.01～0.4重量%添加される。

【0046】防錆剤としては、スルホン酸塩系、カルボン酸系、有機アミン石けん系、ソルビタン部分エステル系の化合物が例示され、通常、基油に対して0.05～3重量%添加される。

【0047】増稠剤としては、グリースに用いられるもので、石けん系、非石けん系の化合物があり、通常、基油に対して5～20重量%添加される。

【0048】消泡剤としては、ポリジメチルシリコン等のシリコン系化合物が例示され、通常、基油に対して10ppmオーダー添加される。

【0049】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。また、各例における潤滑油の物理特性及び化学特性は以下の方法により評価した。

【0050】潤滑油基油の動粘度及び粘度指数はJIS K 2283に基づき測定を行った。粘度指数は温度と粘度の関係を表す指標であり、数値は大きい程良い。通常、脂肪族ジエステルやポリオールエステルは100を越えるが、従来の芳香族カルボン酸エステルは0に近いものもある。

【0051】潤滑油基油の流動点はJIS K 2269に基づき測定を行った。流動点は潤滑油を冷却したとき、流動性を失う直前の温度であり、この値が低いほど低温での使用が可能になり、潤滑油基油として好ましい。本発明の芳香族カルボン酸エステルは潤滑油基油として使用されうる流動点(−10℃以下)を有している。

【0052】潤滑油基油及び組成物の酸価はJIS K 0070に基づき測定を行った。

【0053】潤滑油の酸化安定性試験は、通常、酸化防止剤などの添加剤を加えて行われる。本エステル及び比較油も同一の添加剤を配合して酸化安定性試験を行った。

【0054】酸化安定性試験

実施例又は比較例の各々のエステルに対し、フェニル-1-ナフチルアミン0.7重量%、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン0.7重量%、リン酸トリクレジル2.0重量%及びベンゾトリアゾール0.1重量%を添加溶解させて添加油(以下、この組成のものを「添加油」という)を調製した。次いで、内径3.3mm、高さ85mmのガラス製試験管に上記添加油0.1gと銅、アルミ、銅の針金をそれぞれ2mmの長さに切ったものを入れて共栓の蓋をし、蓋が開かないように止め金を付けた。その試験管をオープンに入れ、204℃で24時間又は72時間加熱した。その後、添加油の酸価を測定して酸

化試験前の酸価との比較を行い、酸価の上昇値を測定した。更に、試験後の添加油の色を観察した。又、添加油に20倍量のヘキサンを入れて溶かし、不溶部をタール分(重量%)とした。

【0055】潤滑油は、高温で酸化を受けるとカルボン酸が生成し酸価が上昇する。カルボン酸はタールの前駆体となるため酸価の上昇値は極力低い方がよい。又、潤滑油は、この酸化安定性試験法によれば、高温で劣化すると赤色、褐色、黒色の順に変色する。褐色及び黒色となった添加油は酸価の上昇値が大きいタール分が著しく多く、劣化の目安となる。潤滑油が劣化してタール分が生じると、潤滑に必要な適正な粘度を保てなくなったり、摺動部に堆積して潤滑油が行き渡らなくなる問題が生じる。そのためタール分の生成は少ない程良い。

【0056】実施例1

攪拌器、温度計、冷却管付き水分分留受器を備えた2リットルの四ツ口フラスコに無水フタル酸296g(2モル)、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール634g(4.4モル)及び金属触媒を仕込み、減圧にて200℃まで昇温した。理論的にできる水の量を目処にして生成した水を水分分留受器にとりながらエステル化反応を約5時間行った。反応終了後、過剰のアルコールを蒸留で除去し、苛性ソーダ水溶液で中和して、その後中性になるまで水洗した。次いで活性炭処理を行い、更に濾過をしてフタル酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)(エステルA)を795g(収率95%)得た。第1表に用いた原料の種類及び組成を示す。また、エステルAの動粘度(40℃、100℃)、粘度指数、流動点を第2表に示す。

【0057】更に、上記方法によりエステルAからなる添加油の酸化安定性試験(72時間加熱)を行った。その結果を第2表に示す。エステルAは、後述する比較例に示した従来からよく知られているエステル系潤滑油に対して、酸価の上昇が著しく低いことがわかる。更に、高温で加熱した場合も、赤色を保っている。

【0058】実施例2～6

第1表に示された芳香族カルボン酸及びアルコールを用いて実施例1と同様の操作によりエステルB～Fを合成した。その動粘度、粘度指数、流動点を第2表に示す。また、当該エステルに実施例1と同様の添加剤を配合して調製した添加油の酸化安定性を実施例1と同様にして評価した。得られた結果を第2表に示す。エステルB～Fは、実施例1と同様の効果を示している。

【0059】実施例7～11

第1表に示された芳香族カルボン酸及びアルコールを用いて実施例1と同様の操作によりエステルG～Kを合成した。その動粘度、粘度指数、流動点を第2表に示す。また、当該エステルに実施例1と同様の添加剤を配合して調製した添加油の酸化安定性を実施例1と同様にして評価した。得られた結果を第2表に示す。アルコール成

分として3, 5, 5-トリメチルヘキサノールの他に第1表に示したアルコールを選択すると、エステルA～Fに比較して酸化安定性には若干劣るものの、粘度指数及び流動性が良好なエステルが得られる。これらのエステルを用いれば、低温から高温まで、広い温度範囲での潤滑が可能となる。

【0060】比較例1～8

第1表に示された酸及びアルコールを用いて実施例1と同様の操作によりエステルa～hを合成した。その動粘度、粘度指数、流動点を第2表に示す。また、当該エステルに実施例1と同様の添加剤を配合して調製した添加油の酸化安定性を実施例1と同様にして評価した。得られた結果を第2表に示す。

【0061】比較例1、2に示されたエステルa、bは現在可塑剤あるいは潤滑油基油として一般的な脂肪族ジエステルである。これらは実施例のエステルと比較して酸化安定性が低く、タール分も多い。

【0062】比較例3に示されたエステルcのアルコール成分は3, 5, 5-トリメチルヘキサノールであるが、酸成分は脂肪族ジカルボン酸である。実施例のエステルと比較して酸化安定性は低い。

【0063】比較例4～8に示されたエステルd～hは現在可塑剤として一般的な芳香族カルボン酸エステルである。これらは実施例のエステルと比較して粘度指数が低く、酸化安定性も低い。

【0064】比較例9～10

第1表に示された酸及びアルコールを用いて実施例1と同様の操作によりエステルi、jを合成した。その動粘度、粘度指数、流動点を第2表に示す。また、当該エステルに実施例1と同様の添加剤を配合して調製した添加油の酸化安定性を実施例1と同様にして評価した。得られた結果を第2表に示す。

【0065】比較例9、10に示したエステルi及びjは潤滑油基油として一般的なポリオールエステルである。実施例のエステルは、これらのポリオールエステルに比較して著しく酸化安定性が高く、タール分の生成が少ない。

【0066】比較例11

比較例11に示したエステルkはジェットエンジン油基油として用いられる市販のポリオールエステルである。その動粘度、粘度指数、流動点を第2表に示す。また、当該エステルに実施例1と同様の添加剤を配合して調製した添加油の酸化安定性を実施例1と同様にして評価した。得られた結果を第2表に示す。実施例のエステルはエステルkに比較しても酸化安定性が高い。

【0067】比較例12

第1表に示された酸及びアルコールを用いて実施例1と同様の操作によりエステルlを合成した。その動粘度、粘度指数、流動点を第2表に示す。また、当該エステルに実施例1と同様の添加剤を配合して調製した添加油の

酸化安定性を実施例 1 と同様にして評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0068】比較例 12 に示したエステル 1 はアルコール成分に 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを含んでいるが、含有量 (20 モル%) が低いので酸化安定性に劣り、タール分も生成する。

【0069】実施例 12

パラフィン系精製鉱油 (粘度 = 11. 1 mm²/s、100℃、以下「鉱油」と略記する。) 80 重量部とエステル A 20 重量部からなる混合基油を調製し、酸化安定性試験を行った。この際、併用油種 (鉱油) の酸化安定性を考慮し、試験時間を 24 時間とした。得られた結果を第 3 表に示す。

【0070】実施例 13

デセナー 1 オリゴマー (粘度 = 5. 60 mm²/s、100℃、以下「PAO」と略記する。) 80 重量部とエステル A 20 重量部からなる混合基油を調製し、当該混合基油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0071】実施例 14

アルキルベンゼン (粘度 = 8. 6 mm²/s、40℃、平均分子量 250、以下「AB」と略記する。) 60 重量部とエステル B 40 重量部からなる混合基油を調製し、当該混合基油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0072】実施例 15

ポリアルキレングリコール (粘度 = 631 mm²/s、100℃、以下「PAG」と略記する。) 10 重量部とエステル C 90 重量部からなる混合基油を調製し、当該混合基油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0073】実施例 16

アルキルジフェニルエーテル (粘度 = 106 mm²/s、40℃、13 mm²/s、100℃、以下「ADE」と略記する。) 40 重量部とエステル C 60 重量部からなる混合基油を調製し、当該混合基油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0074】実施例 17

エステル A と f との等重量混合物を適用して調製した試験油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0075】実施例 18

エステル A 70 重量部とエステル i 30 重量部からなる *

* 混合基油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0076】実施例 19

エステル B 80 重量部とエステル i 20 重量部からなる混合基油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0077】比較例 13

鉱油を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0078】比較例 14

PAO を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0079】比較例 15

AB を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0080】比較例 16

PAG を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0081】比較例 17

ADE を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0082】比較例 18

エステル f を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0083】比較例 19

エステル i を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0084】比較例 20

エステル j を適用して調製した添加油の酸化安定性を実施例 12 と同様にして評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

【0085】実施例 12 ~ 19 及び比較例 13 ~ 20 で明らかなように、本発明の潤滑油基油は、他の油種を併用して混合基油とした場合、併用油種単独の場合より酸化安定性が向上し、又、タール分の生成を低下させることができる。

【0086】

【表 1】

第1表 エステルの原料組成

例		基油	原料酸 (モル%)	原料アルコール (モル%)
実 施 例	1	A	フタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
	2	B	イソフタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
	3	C	トリメリット酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
	4	D	ピロメリット酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
	5	E	トリメリット酸 (70)	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
			テレフタル酸 (30)	
	6	F	トリメシン酸 (50)	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
			フタル酸 (50)	
	7	G	フタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (60) n-オクタノール (40)
	8	H	フタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (70) n-ドデカノール (30)
	9	I	イソフタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (50) n-デカノール (50)
比 較 例	10	J	トリメリット酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (70) ウンデカノール ^{a)} (30)
	11	K	フタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (60) n-ウンデカノール (40)
	1	a	アジピン酸	イソデカノール
	2	b	アジピン酸	2-エチルヘキサノール
	3	c	アジピン酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール
	4	d	フタル酸	2-エチルヘキサノール
	5	e	フタル酸	イソノナノール
	6	f	フタル酸	イソデカノール
	7	g	トリメリット酸	2-エチルヘキサノール
	8	h	トリメリット酸	イソデカノール
	9	i	2-エチルヘキサノ酸	ペンタエリスリトール
	10	j	カプリン酸 (50) カプリル酸 (50)	トリメチロールプロパン
	11	k	混合脂肪酸	ペンタエリスリトール
	12	l	フタル酸	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (20) n-ウンデカノール (80)

a) 三菱化学製 ダイアドール11 (商品名)

【0087】

【表2】

第2表 各種試験油の物理性状及び酸化安定性試験結果

例		基油	動粘度[mm ² /s]		粘度指数	凝固点 [°C]	酸化安定性試験		
			40°C	100°C			酸価上昇値 [mgKOH/g]	タール分 [%]	油の色
突 施 例	1	A	35.5	5.2	62	-30	2.77	0	赤
	2	B	48.3	6.5	79	-45	2.86	0	赤
	3	C	169.1	13.9	72	-20	3.63	0	赤
	4	D	353.2	23.0	80	-15	3.89	0	赤
	5	E	116.7	11.3	78	-20	3.01	0	赤
	6	F	85.4	8.6	60	-15	3.30	0	赤
	7	G	25.5	4.5	77	-45	4.76	0	深赤
	8	H	32.6	5.4	96	-35	5.59	0	深赤
	9	I	30.6	5.2	99	-45	6.77	0	深赤
	10	J	114.4	12.0	93	-33	5.10	0	赤
	11	K	29.4	5.8	102	-45	8.80	0	深赤
比 較 例	1	a	14.5	3.5	148	>-60	35.7	29	黒
	2	b	7.8	2.4	122	>-60	30.4	24	黒
	3	c	12.2	3.4	148	>-60	35.8	3	深赤
	4	d	27.2	4.2	9	-51	8.9	1	濃褐色
	5	e	28.2	4.6	61	-45	30.6	9	黒
	6	f	42.9	5.2	6	-63	30.6	43	黒
	7	g	97.3	8.9	46	-43	10.0	2	濃褐色
	8	h	170.0	12.7	50	-35	42.2	9	黒
	9	i	44.9	6.3	83	-4	19.5	11	黒
	10	j	19.0	4.4	140	-54	23.9	4	黒
	11	k	32.9	5.7	113	-60	27.5	1	黒
	12	l	26.6	5.0	112	-40	18.6	3	黒

【0088】

【表3】

第3表 混合基油の酸価安定性試験結果

例		基油	重量(%)	酸化安定性試験	
				酸価上昇値	タール分(%)
突 施 例	12	エステルA	20	9.42	1
		鉱油	80		
	13	エステルA	20	9.20	0
		PAO	80		
	14	エステルB	40	7.58	1
		AB	60		
	15	エステルC	90	2.76	0
		PAG	10		
	16	エステルC	60	2.72	0
		ADE	40		
	17	エステルA	50	9.66	0
比 較 例		エステルf	60		
	18	エステルA	70	1.69	0
		エステルi	30		
	19	エステルA	80	1.71	0
		エステルj	20		
	13	鉱油		10.22	4
	14	PAO		9.80	2
	15	AB		11.34	2
	16	PAG		16.92	29
	17	ADE		5.30	2
	18	エステルf		17.40	7
	19	エステルi		1.82	0
	20	エステルj		1.98	0

* 【0089】

* 【発明の効果】本発明に係る潤滑油基油は、安価で、且つ、従来汎用の各種の基油と比較して酸化安定性及び低タール性に優れ、自動車エンジン油、2サイクルエンジン油、ジェットエンジン油、ガスタービン油、セラミックガスタービン油、コンプレッサー油、チェーン油、油圧作動油、ギヤ油、軸受油、グリース基油等に適用でき、150℃以上、特に200℃以上の高温にさらされる条件下においても十分に機能することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 1 0 N 40:12

40:25

40:30

40:32